

УДК 544.6.018.42-14:544.032.732

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  В СМЕСЯХ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА С 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНОМ**

© 2009 Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин

С использованием собственных кондуктометрических данных определены предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в смесях пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана в интервале температур 5–75 °С. Установлено, что динамические толщины сольватных оболочек ионов уменьшаются с ростом температуры и содержанием пропиленкарбоната; некулоновские межйонные взаимодействия, обусловленные сольватацией ионов, усиливают межйонную ассоциацию.

Ключевые слова: электрическая проводимость, ионная ассоциация, 1,2-диметоксиэтан, пропиленкарбонат, тетрафенилборат тетрабутиламмония

Современное состояние теории растворов не позволяет объяснять все наблюдаемые явления в растворах электролитов. Исходя из необходимости предсказания и теоретического описания электрической проводимости (ЭП) и ионной ассоциации актуальным является экспериментальное исследование растворов электролитов.

В настоящей работе исследованы растворы тетрафенилбората тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ ) в смесях пропиленкарбоната (ПК) с 1,2-диметоксиэтаном (1,2-ДМЭ) с мольными долями ПК 25.35, 50.02 и 74.77 мол. % в интервале концентраций от  $2.0 \cdot 10^{-4}$  до  $5.5 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Смесь ПК и 1,2-ДМЭ благодаря широкому интервалу жидкого состояния, средним значениям диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 33$ ), вязкости ( $\eta = 0.95$  мПа·с) и электрохимической устойчивости находит широкое применение в химических источниках тока [1].

Важнейшим свойством электролитов, применяющихся в ХИТах является электрическая проводимость, поэтому знание концентрационно-температурных зависимостей представляет собой актуальную задачу современной электрохимии.

**Экспериментальная часть**

1,2-Диметоксиэтан очищали простой перегонкой, а пропиленкарбонат – перегонкой под вакуумом, предварительно досыпав к нему прокаленные цеолиты (4 Å) [2]. Чистоту растворителей контролировали кондуктометрическим методом при 25 °С:  $\kappa^{\text{жс}}(\text{PC}) = 4.6 \cdot 10^{-7}$  См·см<sup>-1</sup>,  $\kappa^{\text{жс}}(1,2\text{-ДМЭ}) = 2.4 \cdot 10^{-8}$  См·см<sup>-1</sup>, литературные значения удельных электрических проводимостей чистых растворителей:  $\kappa^{\text{лим}}(\text{PC}) = 0.9 \cdot 10^{-7}$  См·см<sup>-1</sup> [3],  $\kappa^{\text{лим}}(1,2\text{-ДМЭ}) = 1.0 \cdot 10^{-8}$  См·см<sup>-1</sup> [2].  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  перекристализовывали из безводного ацетонитрила, после чего сушили под вакуумом при температуре 45 °С до постоянной массы.

Смеси растворителей и исследуемые растворы готовили весовым методом с учетом поправки на силу Архимеда и плотности растворов в соответствии с методикой [4].

Электрическую проводимость измеряли в кондуктометрических ячейках с платиновыми платинированными электродами с постоянными ячейек в интервале 0.15 – 0.27 см<sup>2</sup>. Измерение сопротивления производили на мосте переменного тока Р-5083 на частоте 1 кГц, при этом производили усреднение измеренного значения по 10 значениям.

Температуру в ходе эксперимента поддерживали постоянной с помощью водных (5 – 55 °С) и масляных (65 – 75 °С) термостатов с точностью  $\pm 0.01$  – 0.05 °С.

**Обсуждение результатов**

Математическую обработку экспериментальных данных проводили по описанной ранее методике [5], с использованием уравнений Ли-Уитона и Дебая-Хюккеля для концентрационной зависимости электропроводности и коэффициентов активности соответственно. Значение параметра наибольшего сближения ионов для  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  (9.74 Å) задавалось в виде суммы структурных радиусов катиона и аниона [6].

В таблице 1 приведены результаты математической обработки экспериментальных кондуктометрических данных для  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ в интервале температур от 5 до 75 °С.

**Таблица 1.** Результаты оптимизации предельных молярных ЭП и констант ассоциации для Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub> в смесях ПК с 1,2-ДМЭ

$t, ^\circ\text{C}$	$\Lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_A$	$\sigma_\Lambda, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
$x(\text{ПК}) = 25.35\%$			
5	$46.13 \pm 0.07$	$1.68 \pm 0.07$	0.1
15	$53.8 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.1$	0.2
25	$61.47 \pm 0.09$	$1.74 \pm 0.09$	0.1
35	$69.7 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.1$	0.2
45	$78.1 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	0.3
55	$87.0 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	0.3
65	$96.3 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	0.3
75	$105.4 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.3$	0.4
$x(\text{ПК}) = 50.02\%$			
5	$30.57 \pm 0.03$	$1.06 \pm 0.02$	0.04
15	$36.51 \pm 0.03$	$1.01 \pm 0.02$	0.05
25	$42.64 \pm 0.04$	$1.00 \pm 0.03$	0.06
35	$49.26 \pm 0.04$	$1.03 \pm 0.02$	0.06
45	$56.19 \pm 0.04$	$1.08 \pm 0.02$	0.06
55	$63.34 \pm 0.05$	$1.06 \pm 0.02$	0.07
65	$70.6 \pm 0.1$	$0.98 \pm 0.06$	0.2
75	$77.9 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.1$	0.2
$x(\text{ПК}) = 74.77\%$			
5	$19.50 \pm 0.04$	$0.74 \pm 0.08$	0.08
15	$24.08 \pm 0.05$	$0.79 \pm 0.07$	0.1
25	$28.78 \pm 0.06$	$0.7 \pm 0.1$	0.1
35	$33.96 \pm 0.06$	$0.7 \pm 0.1$	0.1
45	$39.29 \pm 0.09$	$0.5 \pm 0.2$	0.2
55	$45.1 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.2$	0.2
65	$51.3 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.1$	0.2
75	$57.4 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.2$	0.2

Из литературных данных [7] известно, что произведение Писаржевского-Вальдена  $\lambda_0^i \eta$  для больших органических ионов, в том числе для тетрабутиламмония и тетрафенилбората является постоянной величиной для широкого круга растворителей, и равно соответственно 0.213<sub>1</sub> и 0.200<sub>8</sub> для Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> и BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>. Предполагая независимость от температуры чисел переноса для катиона и аниона соли Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub>, были рассчитаны предельные молярные электрические проводимости для ионов Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> и BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, которые представлены в таблице 2.

Расчеты проводили по следующим уравнениям:

$$t^+(25^\circ\text{C}) = \frac{\lambda_0^+ \eta(25^\circ\text{C})}{\lambda_0^+ \eta(25^\circ\text{C}) + \lambda_0^- \eta(25^\circ\text{C})} \neq f(T), \quad (1)$$

$$\lambda_0^+ = \Lambda_0 \cdot t^+, \quad (2)$$

$$\lambda_0^- = \Lambda_0 - \lambda_0^+, \quad (3)$$

где  $t^+$  – число переноса  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\lambda_0^+$ ,  $\lambda_0^-$  – предельные молярные ЭП  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  соответственно,  $\Lambda_0$  – предельная молярная ЭП соли  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ .

**Таблица 2.** Величины предельных молярных ЭП ( $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ) в широком интервале температур для ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ

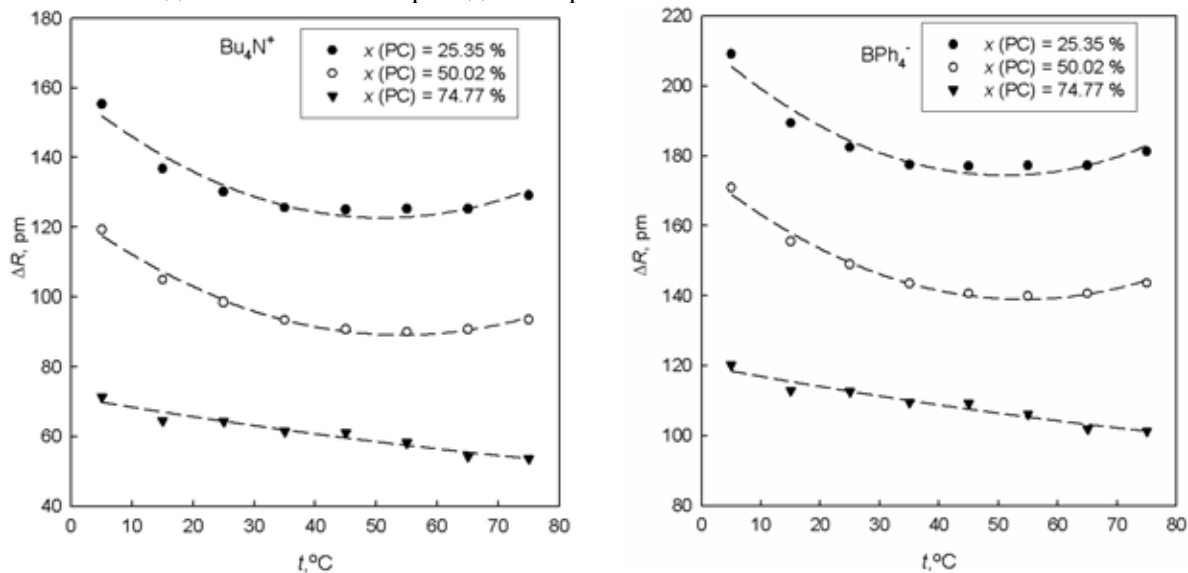
$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_0^+(\text{Bu}_4\text{N}^+)$			$\lambda_0^-(\text{BPh}_4^-)$		
	$x(\text{ПК}) = 25.35\%$	$x(\text{ПК}) = 50.02\%$	$x(\text{ПК}) = 74.77\%$	$x(\text{ПК}) = 25.35\%$	$x(\text{ПК}) = 50.02\%$	$x(\text{ПК}) = 74.77\%$
5	23.8	15.7	10.0	22.4	14.8	9.5
15	27.7	18.8	12.4	26.1	17.7	11.7
25	31.7	22.0	14.8	29.8	20.7	14.0
35	35.9	25.4	17.5	33.8	23.9	16.5
45	40.2	28.9	20.2	37.9	27.3	19.1
55	44.8	32.6	23.2	42.2	30.7	21.9
65	49.6	36.4	26.4	46.7	34.3	24.9
75	54.3	40.1	29.6	51.1	37.8	27.9

С использованием полученных значений предельных молярных электрических проводимостей были рассчитаны толщины сольватных оболочек ( $\Delta R$ ) ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  для различных мольных долей ПК в исследуемой смеси по уравнению Стокса:

$$\Delta R = \frac{zeF}{4\pi\eta\lambda_0^i} - r_i. \quad (4)$$

В уравнении (4)  $r_i$  – собственный радиус иона.

Температурная зависимость толщин сольватных оболочек ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  для различных мольных долей ПК в смеси приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Температурная зависимость толщин сольватных оболочек ( $\Delta R$ ) ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в смесях ПК–1,2-ДМЭ.

Как видно из рис. 1, анион имеет большее значение толщины сольватной оболочки, чем катион, и, следовательно, является более сольватированным. В данном случае для ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  сольватация проявляется в проникновении части молекулы растворителя в пустоты между бутильными радикалами и фенольными кольцами, что приводит к увеличению эффективного радиуса движущегося иона. Толщина сольватной оболочки мало зависит от температуры, ее величина увеличивается с уменьшением мольной доли ПК.

Согласно статистической теории ионной ассоциации для 1-1 электролитов термодинамическая константа ионной ассоциации может быть рассчитана по уравнению [8]:

$$K_A = \frac{N_A}{1000} \cdot \int_a^\infty 4\pi r^2 w(r) \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kTr}\right) dr, \quad (5)$$

где  $w(r)$  – весовая функция спаренного состояния, а  $d_{+-}$  – квадратичный потенциал. Уравнение (5) позволяет по экспериментальным значениям констант ионной ассоциации рассчитать значения квадратичного потенциала ( $d_{+-}$ ), который характеризует вклад сольватационных эффектов в ионную ассоциацию (ур. (6)):

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT}\right) [K_A^{\text{coul}}(a) - K_A^{\text{coul}}(R)] + K_A^{\text{coul}}(R) \right\}. \quad (6)$$

В уравнении (6)  $K_A^{\text{coul}}(x)$  ( $x = a, R$ ) – кулоновская константа ионной ассоциации по Эбелингу [9],  $a = r_+ + r_-$  – расстояние между ионами в контактной ионной паре,  $R$  – соответствующее расстояние в разделенной растворителем ионной паре. Для расчетов принимали, что  $R = a + d_s$ , где  $d_s$  – эффективный диаметр "молекулы" смешанного растворителя, рассчитанный из молярного объема по формуле:

$$d_s = 2(3M / 4\pi N\rho)^{1/3}. \quad (7)$$

Температурная зависимость полученных квадратичных потенциалов приведена на рис. 2.

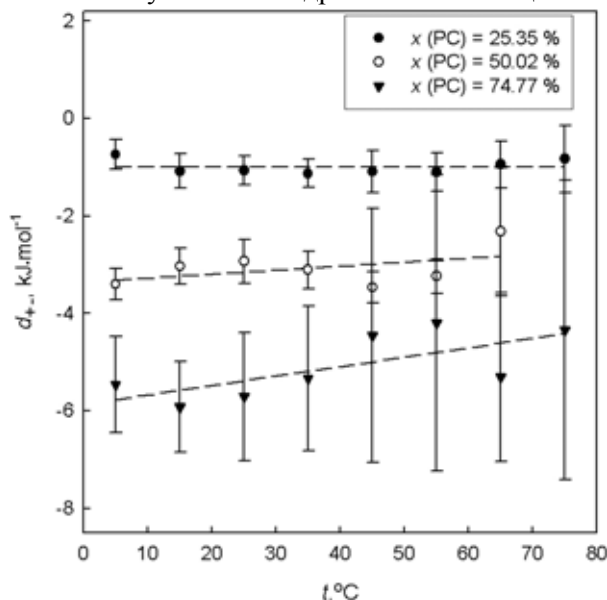


Рис. 2. Температурная зависимость квадратичных потенциалов для  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в смесях ПК–1,2-ДМЭ.

В смеси ПК с 1,2-ДМЭ для  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  при мольной доле ПК 74.77% потенциал  $d_{+-}$  увеличивается, в отличие от константы ассоциации, которая уменьшается. Данный факт свидетельствует о большем влиянии короткодействующих межионных взаимодействий в данных растворах, чем влияние диэлектрической проницаемости на ионную ассоциацию. Отрицательные значения квадратичного потенциала свидетельствуют о том, что сольватационные эффекты усиливают межионную ассоциацию, вызванную кулоновским притяжением. Величина некулоновского межионного потенциала растет с увеличением содержания 1,2-ДМЭ.

### Литература

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 4303-4417.

2. Barthel J., Neueder R., Roch H. Density, Relative Permittivity, and Viscosity of Propylene Carbonate + Dimethoxyethane Mixtures from 25 °C to 125 °C // J. Chem. Eng. Data – 2000. – Vol. 45, No. 6. – P.1007-1011.
3. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone // J. Electrochem. Soc. –1994. – Vol. 141, No. 12. – P. 3336-3342.
4. Barthel J., Feuerlein F. Calibration of Conductance Cells at Various Temperatures // J. of Solution Chem. 2. – 1980. – Vol. 9, No. 3. – P. 209-219.
5. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных 1. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журнал общей химии. – 1989. – № 59, Вып. 7 – С. 1628-1629.
6. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology // Phys. and Theor. Chem. – 1983. – Vol. 11. – P.33-144.
7. Krumgalz B.S. Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contribution in Non-aqueous Solutions by Indirect Method // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1983. – Vol. 79, No. 3. – P. 571-587.
8. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М. Некулоновские параметры межчастичных взаимодействий в неводных растворах 1-1 электролитов в широком диапазоне температур // Вестник Харьк. ун-та. Химия. – 1993. – № 377. – С. 15-32.
9. Grigo M., Einfeldt J., Ebeling W. Ionenassoziation electrolytischer Lösungen // Wiss. Z. Wilhelm Pieck Univ., Rostock. Naturwiss. R., 1982, bd. 31, h.2, s. 15 – 24.

*Поступила в редакцию 14 июня 2009 г.*

Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. М. Калугин. Електрична провідність і асоціація тетрабутиламоній тетрафенілборату в сумішах пропіленкарбонату з 1,2-диметоксиетаном.

З використанням власних кондуктометричних даних визначені граничні молярні електричні провідності і константи асоціації  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в сумішах пропіленкарбонату з 1,2-диметоксиетаном в інтервалі температур 5–75 °C. Встановлено, що динамічні товщини сольватних оболонок іонів зменшуються із зростанням температури і вмістом пропіленкарбонату; некулонівські міжіонні взаємодії, зумовлені сольватацією іонів, підсилюють міжіонну асоціацію.

Ключові слова: електрична провідність, іонна асоціація, 1,2-диметоксиетан, пропіленкарбонат, тетрабутиламоній тетрафенілборат.

T. V. Chernozhuk, V. Yu. Dubovitskaya, O. N. Kalugin. Electroconductivity and association of tetrabutylammonium tetraphenylborate in propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane mixtures.

By using own conductometric data the limiting molar conductivities and association constants of  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  in propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane mixtures were determined in the temperature range 5–75 °C. It is established that the dynamic thickness of the ions solvation shells decrease with increasing temperature and propylene carbonate content; non-Coulombic interionic interactions mediated by ion solvation strengthen ionic association.

Key words: electrical conductivity, ionic association, 1,2-dimethoxyethane, propylene carbonate, tetrabutylammonium tetraphenylborate.